

400,560

10/500560

(12)特許協力条約に基づいて公開された発明

Rec'd PCT/PTO

30 JUN 2004

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 7 月 31 日 (31.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/062179 A1

(51) 国際特許分類: C07C 29/03, 31/20, 31/22, 35/06,
35/08, 51/367, 59/105, C07B 61/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00593

(22) 国際出願日: 2003 年 1 月 23 日 (23.01.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-15146 2002 年 1 月 24 日 (24.01.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術
振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY
CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市
本町四丁目 1 番 8 号 Saitama (JP). 独立行政法人産
業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF AD-
VANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOL-
OGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都 千代田区 霞が関一
丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 田中 正人

(TANAKA, Masato) [JP/JP]; 〒305-0074 茨城県 つ
くば市 高野台 3-1 0-5 Ibaraki (JP). 佐藤 一彦
(SATO, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒305-8565 茨城県 つく
ば市 東 1-1-1 独立行政法人産業技術総合研
究所 つくばセンター内 Ibaraki (JP). 碓井 洋子
(USUI, Yoko) [JP/JP]; 〒270-1176 千葉県 我孫子市 柴
崎台 3-1 7-1 4 ヴィラプログレス 202 Chiba
(JP).

(74) 代理人: 佐伯 憲生 (SAEKI, Norio); 〒103-0027 東京都
中央区 日本橋三丁目 1 5 番 2 号 高愛ビル 9 階 Tokyo
(JP).

(81) 指定国 (国内): CN, IN, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NOVEL PROCESS FOR PRODUCING 1,2-DIOL

(54) 発明の名称: 1, 2-ジオールの新規製造法

(57) Abstract: A process for producing a 1,2-diol through the reaction of an olefin with hydrogen peroxide. The process is highly efficient and highly selective and catalyst recovery and reuse are easy. It does not use any strong acid or strong base causative of apparatus corrosion. The process for producing a 1,2-diol is characterized by reacting an olefin with hydrogen peroxide in the presence of a polymer having a sulfo group.

(57) 要約:

本発明は、オレフィンと過酸化水素との反応による、高効率、高選択的、且つ
触媒の回収、再使用が容易で装置の腐食の原因となるような強酸や強塩基を使用
しない 1, 2-ジオール類の製造法を提供することをその課題とする。

本発明は、スルホン酸基を有する高分子化合物の存在下にオレフィン類と過酸
化水素とを反応させることを特徴とする 1, 2-ジオール類の製造法に関する。



WO 03/062179 A1

明 細 書

1, 2 - ジオールの新規製造法

技術分野

本発明は、オレフィンと過酸化水素との反応による 1, 2 - ジオール類の新規な製造法に関するものである。本発明により提供される 1, 2 - ジオール類は、潤滑剤、化粧品、香料、医薬品原料等として化学工業をはじめ、各種の産業分野で幅広く用いられる有用な物質である。

背景技術

ギ酸又は酢酸溶媒中オレフィンと過酸化水素水溶液とを反応させ、エポキシドを合成した後に加水分解によって 1, 2 - ジオールを得る方法が古くから知られている [Organic Syntheses, Coll. Vol. 3, 217-219 (1955); J. Am. Chem. Soc., 67, 1786-1788 (1945)等]。これらの方法は、反応終了後に溶媒の除去、水酸化ナトリウム水溶液との反応、塩酸による中和という多段階の操作を必要とする。

また、過酢酸を酸化剤として、オレフィンからエポキシドを経て 1, 2 - ジオールを製造する方法が知られている (特開平 4 - 4 1 4 4 9 号公報) が、反応容器の腐食や副生する酢酸の処理等の問題がある。

適当な触媒を用いてこれらの問題点を回避しようとする方法としては、過酸化水素水とオレフィンから、タングステン錯体を触媒として一段階で 1, 2 - ジオールを製造する方法が報告されている [J. Chem. Soc., 1949, 2988-3000; J. Am. Oil Chem. Soc., 44, 316-320 (1967); Tetrahedron Lett., 29, 823-826 (1988)等] が、生成したジオールが更に酸化を受けるためケトンやカルボン酸の副生が避けられない。

反応条件を工夫して 1, 2 - ジオールの選択性を向上させる試みもなされている [E P 1 4 6 3 7 4 号明細書; Synthesis, 1989, 295-297等] が、これらの方法は、毒性の高いベンゼンを溶媒として用い、生成物を単離するために 30% 硫酸水溶液で抽出、塩基による中和等、煩雑な操作を必要とする。

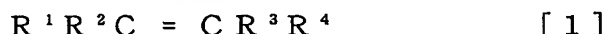
近年、濾過により容易に分離でき、再使用も可能な固体触媒であるTS-1やMCM-41等を用いたオレフィンと過酸化水素水の反応が報告されている[J. Cat., 145, 151-158(1994); Chem. Commun., 1998, 325-326; J. Cat., 189, 40-51(2000)等]。しかしながらこれらの方法も、反応操作の上での改善は認められるが、目的物と共にエポキシドやケトンを多量に与えるため、1, 2-ジオールの収率及び選択性は低い。従って簡便な操作で、触媒の回収、再使用が容易であり、装置の腐食の原因となる強酸や強塩基を使用せず、高効率、高選択的に1, 2-ジオールを得る方法の開発が強く要望されている。

発明の開示

本発明は、オレフィンと過酸化水素との反応による、高効率、高選択的、且つ触媒の回収、再使用が容易で装置の腐食の原因となるような強酸や強塩基を使用しない1, 2-ジオール類の製造法を提供することをその課題とするものである。

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究の結果、スルホン酸基を有する高分子化合物の存在下にオレフィンと過酸化水素との反応を行うと、1, 2-ジオール類が高効率、高選択的に生成し、且つ、反応に用いたスルホン酸基を有する高分子化合物の回収、再使用も容易であることを見出し、本発明を完成するに至った。

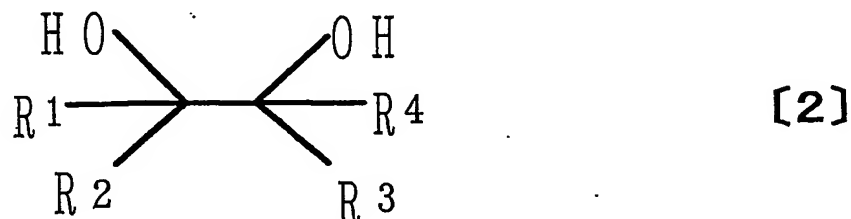
即ち、本発明は、一般式[1]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して、水素原子、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、スルホン酸基、置換基を有していてもよいアルキル基、同シクロアルキル基、同アリール基、同アラルキル基、同複素環基、同アルコキシ基、同アルコキシカルボニル基、同アシル基、同アミド基、同シリル基、同ホスホリル基、同スルフィニル基、同スルホニル基、同スルホナート基を示す。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の何れか二つがそれぞれから水素原子を取り除いた残基で互いに結合して、それらが結合しているC原子と一緒に環を形成していても良く、更には R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の何れか二つから水素原子を取り除いた残

基が2価の原子又は／及び2価の官能基を介して互いに結合して、それらが結合しているC原子と一緒になって環を形成していても良い。)

で表されるオレフィン類をスルホン酸基を有する高分子化合物の存在下、過酸化水素と反応させることを特徴とする、一般式〔2〕



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は前記と同じ。)

で表される1, 2-ジオール類の製造法に関する。

発明を実施するための最良の形態

前記一般式〔1〕において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が置換基を有していてもよいアルキル基の場合のアルキル基としては、炭素数は1～30、好ましくは1～20の直鎖状又は分岐状のアルキル基が挙げられ、具体例としては例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、オクチル基等が挙げられる。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が置換基を有していてもよいシクロアルキル基の場合のシクロアルキル基としては、例えば、炭素数3～20、好ましくは3～10の単環、多環又は縮合環式のシクロアルキル基が挙げられ、より具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられる。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が置換基を有していてもよいアリール基の場合のアリール基としては、例えば炭素数は6～20、好ましくは6～14の単環、多環又は縮合環式の芳香族炭化水素基が挙げられ、より具体的には、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基等が挙げられる。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が置換基を有していてもよいアラルキル基の場合のアラルキル基としては、例えば、炭素数は7～20、好ましくは7～15の単環、多環又は縮合環式のアラルキル基が挙げられ、より具体的には、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチ

ル基等が挙げられる。R¹、R²、R³、R⁴が置換基を有していてもよい複素環基の場合の複素環基としては、環中に少なくとも1個以上の窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有する3～15員環、好ましくは3～10員環であって、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基などの炭素環式基と縮合していてもよい飽和又は不飽和の単環、多環又は縮合環式のものが挙げられ、より具体的には、例えば、オキシラニル基、ピリジル基、チエニル基、フェニルチエニル基、チアゾリル基、フリル基、ピペリジル基、ピペラジル基、ピロリル基、イミダゾリル基、キノリル基、ピリミジル基等が挙げられる。

R¹、R²、R³、R⁴が置換基を有していてもよいアルコキシ基の場合のアルコキシ基としては、炭素数1～20、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルコキシ基が挙げられ、具体例としては例えば、メトキシ基、エトキシ基、i-プロポキシ基、t-ブトキシ基等が挙げられる。R¹、R²、R³、R⁴が置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基の場合のアルコキシカルボニル基としては、炭素数2～31、好ましくは2～21の直鎖状又は分岐状のアルコキシカルボニル基が挙げられ、具体例としては例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等が挙げられる。R¹、R²、R³、R⁴が置換基を有していてもよいアシル基の場合のアシル基としては、炭素数2～31、好ましくは2～21の直鎖状又は分岐状のアシル基が挙げられ、具体例としては例えば、アセチル基、ベンゾイル基、ヘプタノイル基、シクロヘキサンカルボニル基等が挙げられる。R¹、R²、R³、R⁴が置換基を有していてもよいアミド基の場合の置換アミド基としては、炭素数2～31、好ましくは2～21の直鎖状又は分岐状の置換アミド基が挙げられ、具体例としては例えば、メチルアミド基、エチルアミド基、i-プロピルアミド基、テトラデシルアミド基等が挙げられる。R¹、R²、R³、R⁴が置換基を有していてもよいシリル基の場合の置換シリル基としては、具体例として、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。R¹、R²、R³、R⁴が置換基を有していてもよいホスホリル基の場合の置換ホスホリル基としては、具体例として、例えばジヒドロキシホスホリル基、ジメトキシホスホリル基等が挙げられる。R¹、R²、R³、R⁴が置換基を

有していてもよいスルフィニル基の場合の置換スルフィニル基としては、具体例として、メチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基等が挙げられる。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が置換基を有していてもよいスルホニル基の場合の置換スルホニル基としては、具体例として、メチルスルホニル基、フェニルスルホニル基等が挙げられる。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 が置換基を有していてもよいスルホナート基の場合の置換スルホナート基としては、具体例として、メチルスルホナート基、フェニルスルホナート基等が挙げられる。

これらアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アミド基、シリル基、ホスホリル基、スルフィニル基、スルホニル基、スルホナート基の置換基としては、当該反応に悪影響を及ぼさないものであればどのような置換基でも良いが、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、例えばフェニル基、ナフチル基等のアリール基、例えばオキシラニル基、ピリジル基、フリル基等の複素環基、例えばメトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等のアルコキシ基、例えばメトキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、スルホン酸基、シアノ基、ニトロ基、例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等のシリル基、ヒドロキシ基、例えば無置換アミド基、メチルアミド基、プロピルアミド基、テトラデシルアミド基等のアミド基、例えばアセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、例えばジヒドロキシホスホリル基、ジメトキシホスホリル基等のホスホリル基、例えばメチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基等のスルフィニル基、例えばメチルスルホニル基、フェニルスルホニル基等のスルホニル基、例えばメチルスルホナート基、フェニルスルホナート基等のスルホナート基等が挙げられる。

また、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の何れか二つがそれぞれから水素原子を取り除いた残基で互いに結合して、それらが結合しているC原子と一緒になって環を形成している場合の環の例としては、シクロアルカン、シクロアルケン、シクロアルカジエン環等が挙げられ、それらの具体例としては、シクロプロパン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロペンテン環、シ

クロヘキセン環、シクロオクテン環、シクロペンタジエン環、シクロヘキサジエン環、シクロオクタジエン環等が挙げられる。また、これらの環は他の環と縮合環、非縮合環等の多環を形成していても良い。

更には R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の何れか二つから水素原子を取り除いた残基が2価の原子又は／及び2価の官能基を介して互いに結合して、それらが結合しているC原子と一緒になって環を形成していても良いが、この場合の2価の原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が、また2価の官能基としてはシリレン基、エチレンジオキシ基、アリーレンジオキシ基、カルボニル基、スルホキシド基、スルホン基等が例示される。

本発明の製造法において用いられる前記一般式〔1〕で表されるオレフィンの具体例としては、例えば、2, 3-ジメチル-2-ブテン、2-メチル-2-ペンテン、2-ヘプテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、1-メチルシクロヘキセン、シクロオクテン、シクロドデセン、1, 4-シクロヘキサジエン、アリルアルコール、オレイン酸等が挙げられる。

本発明の製造法において用いられる過酸化水素は通常水溶液として用いられるが、水溶液の濃度に制限はなく、濃度に応じてオレフィンへの反応は生起するが、一般的には1~80%、好ましくは3~60%の範囲から選ばれる。

また、過酸化水素水の使用量に制限はなく使用量に応じてオレフィンへの反応は生起するが、一般的にはオレフィンの二重結合部に対して1.0~20.0当量、好ましくは1.0~5.0当量の範囲から選ばれる。

本発明の製造法において、反応は通常、30~120℃の範囲で行われ、溶媒を用いなくとも反応は生起するが、アルコール類、エーテル類、エステル類、ニトリル類、アミド類、スルホキシド類、炭化水素類等を単独又は適宜混合して溶媒として用いることもできる。溶媒の使用量に制限はないが、一般的にはオレフィンに対して0.5~10体積当量、好ましくは1.0~3.0体積当量の範囲から選ばれる。本発明の反応に特に好適に用いられる溶媒としては、メタノール、t-ブチルアルコール、1, 4-ジオキサン、THF、アセトニトリル、トルエン等が例示される。

本発明の製造法は、スルホン酸基を有する高分子化合物の存在下に反応を行う

点に特徴を有し、これにより著しく反応が促進される。スルホン酸基を有する高分子化合物としては、その高分子部分の構造がいかなるものであっても触媒としての効果を発揮するが、側鎖にスルホン酸基を有する高分子化合物が好ましく、また、触媒の回収という観点からは、反応に用いる溶媒に不溶性のものを用いるのが好ましい。一般には、スチレン重合体、スチレンとジビニルベンゼンの共重合体、或いはフッ素系樹脂等の側鎖にスルホン酸基を有するものが工業的に入手が容易であり、スチレン重合体系では、例えば、Amberlyst 15（オルガノ株式会社製）、Diaion PK228（三菱化学株式会社製）等が、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体系では、例えば、MSC-1（ムロマチテクノス株式会社製）等が、またフッ素系樹脂では、例えばNafion-NR50（DuPont社製）、Nafion-SAC13（DuPont社製）等が市販品としてあるが、これらは何れも本反応において好適に用いられる。

これらスルホン酸基を有する高分子化合物の使用量については、量を増やすほど反応が促進されるため、オレフィンとスルホン酸基の当量比でスルホン酸基を大過剰に用いることが出来る。しかし、反応温度にも依存するが、オレフィンに対するスルホン酸基の当量が1当量以下であっても比較的短時間に高収率を達成することも可能である。一般的にはオレフィンに対するスルホン酸基の当量が0.0001～10当量、好ましくは0.001～1当量の範囲から選ばれる。

反応に用いたスルホン酸基を有する高分子化合物の分離は、反応液の濾過、もしくはデカンテーション等のような通常行われる分離操作により容易に達成され、回収した該高分子化合物はそのまま繰り返し使用することが可能である。

なお、特願2002-015146明細書に記載された内容を、本明細書にすべて取り込む。

実施例

本発明を以下の実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

実施例 1

N a f i o n - N R 5 0 (D u P o n t 社製) (5 0 0 m g , オレフィンに対するスルホン酸基の当量は 0 . 0 4 に相当)、3 0 % 過酸化水素水溶液 (2 . 2 3 g , 1 9 . 6 m m o l) 及びシクロヘキセン (8 1 0 m g , 9 . 8 1 m m o l) を混合し、7 0 °C で 2 0 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液から N a f i o n - N R 5 0 を濾過して取り除き、溶液中に過剰に存在する過酸化水素を分解するため二酸化マンガン (1 0 m g , 0 . 1 1 5 m m o l) を加えた。反応溶液を濾過した後、ロータリーエバポレーターを用いて水等を留去したところ、トランス-1,2-シクロヘキサンジオールが白色粉末として 1 . 1 2 g (9 . 6 3 m m o l) 得られた (収率: 9 7 . 7 %) 。得られた白色粉末をアセトンから再結晶したところ、8 2 . 0 % の収率でトランス-1,2-シクロヘキサンジオールの白色結晶が得られた。

比較例 1

3 0 % 過酸化水素水溶液 (2 . 2 3 g , 1 9 . 6 m m o l) 及びシクロヘキセン (8 1 0 m g , 9 . 8 1 m m o l) を混合し、7 0 °C で 2 0 時間攪拌した。実施例 1 と同様の操作を行ったところ、トランス-1,2-シクロヘキサンジオールが白色粉末として 1 1 . 4 m g (0 . 0 9 8 m m o l) 得られた (収率: 1 . 0 %) 。

実施例 2

実施例 1 の反応系から濾過して分離した N a f i o n - N R 5 0 を少量の水で洗浄し、シクロヘキセン (9 . 8 1 m m o l) と 3 0 % 過酸化水素水溶液 (1 9 . 6 m m o l) の反応に再度使用した。7 0 °C で 2 0 時間反応させたところ、トランス-1,2-シクロヘキサンジオールが 9 5 . 9 % の収率で得られた。同様の操作で N a f i o n - N R 5 0 を再使用して反応を行ったところ、1 0 回の反応でいずれも単離収率 9 4 % 以上でトランス-1,2-シクロヘキサンジオールが得られた。その結果を表 1 に示す。

表 1

| Nafionの使用回数(回) | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 単離収率(%) | 95.9 | 96.2 | 96.7 | 96.0 | 94.3 | 94.0 | 95.5 | 95.0 | 96.1 |

実施例 3 ～ 4

Nafion-NR50の量を変化させ、実施例1と同様にシクロヘキセン(9.81mmol)と30%過酸化水素水溶液(19.6mmol)との反応を70℃で20時間行った。それぞれの反応条件で得られたトランス-1,2-シクロヘキサンジオールの収率を表2に示す。

表 2

| 実施例 | Nafion使用量(mg) | 単離収率(%) |
|-----|---------------|---------|
| 3 | 115 | 11.6 |
| 4 | 294 | 64.9 |

実施例 5 ～ 7

シクロヘキセン(9.81mmol)と30%過酸化水素水溶液(19.6mmol)との反応を、実施例1と同様に、Nafion-NR50(500mg)の存在下70℃で行った。反応時間を変化させた時に得られたトランス-1,2-シクロヘキサンジオールの収率を表3に示す。

表 3

| 実施例 | 反応時間(h) | 単離収率(%) |
|-----|---------|---------|
| 5 | 2 | 5.6 |
| 6 | 5 | 12.6 |
| 7 | 10 | 41.4 |

実施例 8 ～ 10

種々の高分子スルホン酸を用い、シクロヘキセン（9.81 mmol）と30%過酸化水素水溶液（19.6 mmol）との反応を70℃で20時間行った。得られたトランス-1,2-シクロヘキサンジオールの収率を表4に示す。

表 4

| 実施例 | 高分子スルホン酸 | 同使用量(mg) | 単離収率(%) |
|-----|---------------|----------|---------|
| 8 | Nafion-SAC13 | 509 | 94.9 |
| 9 | Amberlyst 15 | 507 | 82.8 |
| 10 | Daiaion PK228 | 499 | 22.3 |

実施例 11 ～ 16

Nafion-NR50（500 mg）を用い、種々の溶媒（オレフィンに対し1体積当量）の存在下、シクロヘキセン（9.81 mmol）と30%過酸化水素水溶液（19.6 mmol）との反応を70℃で5時間行った。得られたトランス-1,2-シクロヘキサンジオールの収率を表5に示す。

表 5

| 実施例 | 溶媒 | 単離収率(%) |
|-----|------------|---------|
| 11 | 1,4-ジオキサン | 30.9 |
| 12 | アセトニトリル | 27.3 |
| 13 | メタノール | 21.6 |
| 14 | t-ブチルアルコール | 15.9 |
| 15 | THF | 14.8 |
| 16 | トルエン | 6.3 |

実施例 17

Nafion-NR50（500 mg）、30%過酸化水素水溶液（2.0 mL, 20.3 mmol）、及び2,3-ジメチル-2-ブテン（1.17 mL, 9.87 mmol）を混合し、70℃で20時間攪拌した。¹H-NMRによる定量を行っ

たところ、2,3-ジメチル-2,3-ブタンジオールの収率は85.9%であった。

実施例 18

Nafion-NR50 (495 mg)、30%過酸化水素水溶液 (2.0 mL, 20.3 mmol)、及び2-メチル-2-ペンテン (1.08 mL, 8.85 mmol) を混合し、70℃で20時間攪拌した。¹H-NMRによる定量を行ったところ、2-メチル-2,3-ペンタンジオールの収率は83.0%であった。

実施例 19

Nafion-NR50 (499 mg)、30%過酸化水素水溶液 (2.0 mL, 20.3 mmol)、及びトランス-2-ヘプテン (1.24 mL, 8.84 mmol) を混合し、70℃で20時間攪拌した。¹H-NMRによる定量を行ったところ、2,3-ヘプタンジオールの収率は66.0%であった。

実施例 20

Nafion-NR50 (500 mg)、30%過酸化水素水溶液 (2.0 mL, 20.3 mmol)、及びシクロペンテン (0.88 mL, 10.0 mmol) を混合し、40℃で20時間攪拌した。¹H-NMRによる定量を行ったところ、トランス-1,2-シクロペンタンジオールの収率は80.3%であった。

実施例 21

Nafion-NR50 (502 mg)、30%過酸化水素水溶液 (2.0 mL, 20.3 mmol)、及び1-メチルシクロヘキセン (1.17 mL, 9.85 mmol) を混合し、70℃で20時間攪拌した。反応終了後、実施例1と同様な操作を行ったところ、1-メチル-1,2-シクロヘキサジオールが1.10 g (8.43 mmol) 得られた (収率: 85.6%)。

実施例 22

Nafion-NR50 (501 mg)、30%過酸化水素水溶液 (2.0 mL,

20.3 mmol)、及び1,4-シクロヘキサジエン(0.92 mL, 9.86 mmol)を混合し、70℃で20時間攪拌した。¹H-NMRによる定量を行ったところ、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラオールは92.3%であった。

実施例 23

Nafion-NR50(507 mg)、30%過酸化水素水溶液(2.0 mL, 20.3 mmol)、及びアリルアルコール(0.68 mL, 9.90 mmol)を混合し、70℃で20時間攪拌した。反応終了後、実施例1と同様な操作を行ったところ、グリセロールが912 mg(9.90 mmol)得られた(収率: 100%)。

実施例 24

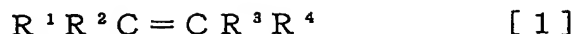
Nafion-SAC13(1.50 g)、30%過酸化水素水溶液(4.0 mL, 40.6 mmol)、及びオレイン酸(3.20 mL, 10.1 mmol)を混合し、90℃で20時間攪拌した。反応終了後、実施例1と同様な操作を行ったところ、9,10-ジヒドロキシオクタデカン酸が2.57 g(8.11 mmol)得られた(収率: 80.3%)。

産業上の利用可能性

本発明の方法によれば、潤滑剤、化粧品、香料、医薬品原料等として幅広く用いられている有用な物質である1,2-ジオール類を、対応するオレフィンと過酸化水素との反応から効率的且つ安全に製造できる。また、反応に使用するスルホン酸基を有する高分子化合物は、反応系からの分離が容易で且つ再使用も可能である。従って、本発明は工業的に多大な効果をもたらす。

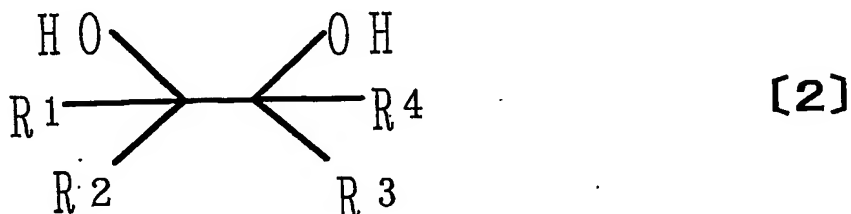
請 求 の 範 囲

1. 一般式 [1]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して、水素原子、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルホン酸基、置換基を有していてもよいアルキル基、同シクロアルキル基、同アリール基、同アラルキル基、同複素環基、同アルコキシ基、同アルコキシカルボニル基、同アシル基、同アミド基、同シリル基、同ホスホリル基、同スルフィニル基、同スルホニル基、同スルホナート基を示す。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の何れか二つがそれぞれから水素原子を取り除いた残基で互いに結合して、それらが結合しているC原子と一緒に環を形成していても良く、更には R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の何れか二つから水素原子を取り除いた残基が2価の原子又は／及び2価の官能基を介して互いに結合して、それらが結合しているC原子と一緒に環を形成していても良い。)

で表されるオレフィン類をスルホン酸基を有する高分子化合物の存在下、過酸化水素と反応させることを特徴とする、一般式 [2]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は前記と同じ。)で表される1, 2-ジオール類の製造法。

2. 過酸化水素が過酸化水素水溶液である請求の範囲第1項に記載の製造法。

3. スルホン酸基を有する高分子化合物が、側鎖にスルホン酸基を有するスチレン重合体である請求の範囲第1項又は第2項に記載の製造法。

4. スルホン酸基を有する高分子化合物が、側鎖にスルホン酸基を有するスチレンージビニルベンゼン共重合体である請求の範囲第1項又は第2項に記載の製造法。

5. スルホン酸基を有する高分子化合物が、側鎖にスルホン酸基を有するフッ素樹脂である請求の範囲第1項又は第2項に記載の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00593

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C29/03, 31/20, 31/22, 35/06, 35/08, 51/367, C07C59/105,
C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C29/03, 35/08, 31/20, 35/06, 31/22, 51/367, C07C59/105,
C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP 10-45644 A (Maruzen Petrochemical Co., Ltd.), 17 February, 1998 (17.02.98), Claims; Par. Nos. [0015], [0019] (Family: none) | 1-5 |
| Y | GB 1020051 A (RICHFIELD OIL CORP.), 16 February, 1966 (16.02.66), Claims; page 1, right column, line 77 to page 2, left column, line 11; page 3, left column, lines 30 to 49 & JP 45-18286 B1 & FR 1328869 A | 1-5 |
| Y | EP 132783 A1 (FMC CORP.), 13 February, 1985 (13.02.85), Claims & JP 60-48935 A & US 4588845 A | 1-5 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing
date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means

"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 April, 2003 (14.04.03)

Date of mailing of the international search report
30 April, 2003 (30.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00593

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | US 5414153 A (RHONE-POULENC CHIMIE), 09 May, 1995 (09.05.95), Claims & JP 60-16583 A & EP 564333 A1 & FR 2689505 A1 | 1-5 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C29/03, 31/20, 31/22, 35/06, 35/08, 51/367,
C07C59/105, C07B61/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C29/03, 35/08, 31/20, 35/06, 31/22, 51/367,
C07C59/105, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CASREACT (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y | JP 10-45644 A(丸善石油化学株式会社), 1998. 02. 17, 特許請求の範囲, [0015], [0019] (ファミリーなし) | 1-5 |
| Y | GB 1020051 A(RICHFIELD OIL CORPORATION), 1966. 02. 16, 特許請求 の範囲, 第1頁右欄第77行-第2頁左欄第11行, 第3頁左欄第30-49行 & JP 45-18286 B1 & FR 1328869 A | 1-5 |
| Y | EP 132783 A1(FMC CORPORATION), 1985. 02. 13, 特許請求の範囲 & JP 60-48935 A & US 4588845 A | 1-5 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 04. 03

国際調査報告の発送日

30. 04. 03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 直子



4H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

| C (続き). 関連すると認められる文献 | | |
|----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | US 5414153 A (RHONE-POULENC CHIMIE), 1995. 05. 09, 特許請求の範囲 & JP 60-16583 A & EP 564333 A1 & FR 2689505 A1 | 1 - 5 |